

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> : <b>C08K 5/07, 5/15, 5/34</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 89/ 08681</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 1989 (21.09.89)	
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE89/00013</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>11. Januar 1989 (11.01.89)</b> (31) Prioritätsaktenzeichen: <b>P 38 09 236.0</b> (32) Prioritätsdatum: <b>18. März 1988 (18.03.88)</b> (33) Prioritätsland: <b>DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Irlicher Straße 55, D-5450 Neuwied 12 (DE).</b> (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : <b>HOFFMANN, Hans-Rainer [DE/DE]; Burghofstraße 123, D-5450 Neuwied 22 (DE). VON KLEINSORGEN, Reinhart [DE/DE]; Flurstraße 45a, D-5450 Neuwied 22 (DE).</b>		(74) Anwalt: <b>NEIDL-STIPLER, Cornelia, E.; Rauchstraße 2, D-8000 München 80 (DE).</b> (81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, DK, FI, HU, JP, KR, NO, US.</b> Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

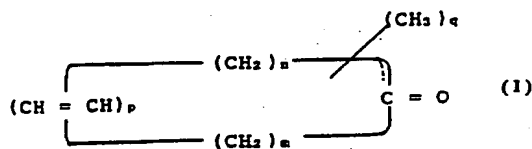
(54) Title: **USE OF CYCLIC COMPOUNDS CONTAINING KETONE GROUPS**(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON KETOGRUPPENHALTIGEN ZYKLISCHEN VERBINDUNGEN**

(57) Abstract

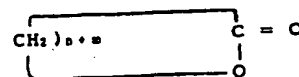
The invention concerns the use of cyclic compounds containing ketone groups of general formulae (I) where m and n can be the same or different and equal to a whole number between 2 and 13, p is equal to 0 or 1, and g, independently of p, is equal to 0 or 1; (II) where m and n can be the same or different and equal to a whole number between 2 and 13; (III) where x can be a whole number between 4 and 6; (IV) where k can be a whole number between 5 and 7 and R can be a C<sub>10</sub> to C<sub>18</sub> alkyl group, as plasticizers for polymers.

(57) Zusammenfassung

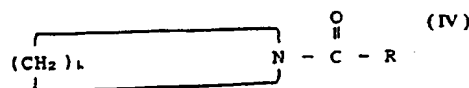
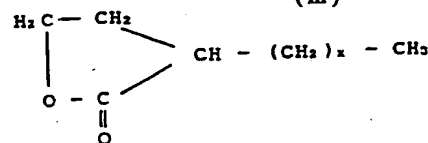
Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von ketogruppenhaltigen zyklischen Verbindungen der allgemeinen Formeln, (I) wobei m, n gleich oder ungleich und eine ganze Zahl zwischen 2 und 13 sein können, und p 0 oder 1 und q unabhängig von p 0 oder 1 ist; (II) wobei m, n gleich oder ungleich und eine ganze Zahl zwischen 2 und 13 sein können; (III) wobei x eine ganze Zahl zwischen 4 und 6 sein kann; (IV) wobei k eine ganze Zahl zwischen 5 und 7 und R eine C<sub>10</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppe als Weichmacher für Polymere sein kann.



(II)



(III)



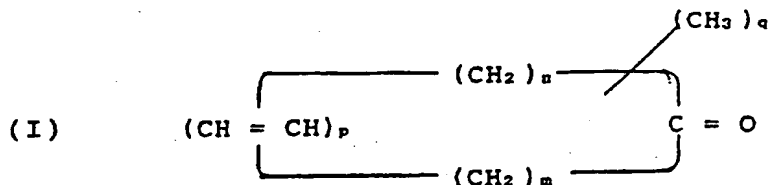
### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

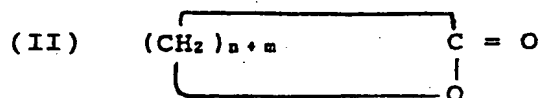
AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Verwendung von ketogruppenhaltigen zyklischen Verbindungen

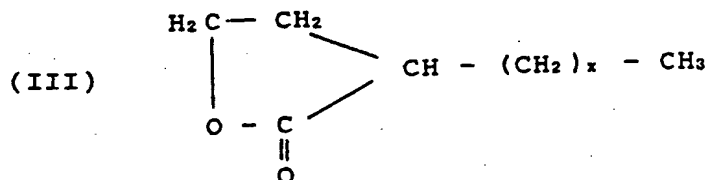
Die Erfindung betrifft die Verwendung ketogruppenhaltiger zyklischer Verbindungen der allgemeinen Formeln:



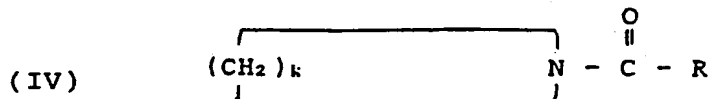
wobei m, n gleich oder ungleich und eine ganze Zahl zwischen 2 und 13 sein können, und p 0 oder 1 und q unabhängig von p 0 oder 1 ist;



wobei m, n gleich oder ungleich und eine ganze Zahl zwischen 2 und 13 sein können;



wobei x eine ganze Zahl zwischen 4 und 6 sein kann;



wobei k eine ganze Zahl zwischen 5 und 7 und R eine C16 bis C18-Alkylgruppe sein kann.

Die Verbindungen sind beispielsweise als Geruchsstoffe in der Duftstoffindustrie bekannt; ihre Herstellung ist u. a. in der DE-OS 21 11 753 beschrieben.

-2-

Weichmacher sind Substanzen, die einer plastischen Masse (Kunst- oder Naturstoffe) zugesetzt werden, um deren Weichheit, Biegsamkeit, Dehnbarkeit und Bearbeitbarkeit zu verbessern. Weichmacher werden vor allem in Kunststoffen, Lacken, Kautschuk, Klebstoffen und anderen Produkten verwendet. Sie sollen beispielsweise organische Filmbildnern (PVC, Harze, Kautschuk, Buna, Leinöl, Lacke, Polyvinylprodukte, Polyamiden, Co-Polyamiden, Acetylzellulosen, Nitrozellulosen und dergleichen) Haftfestigkeit, Geschmeidigkeit, Elastizität und Zähigkeit geben und bei Kunststoffen die Flexibilität verbessern. Weichmacher vereinigen sich üblicherweise mit dem Filmbildner zu physikalisch gleichmäßigen, meist flexiblen Massen. Insbesondere ist es bevorzugt, daß diese Weichmacher eine geringe Flüchtigkeit besitzen, um möglichst lange in den entsprechenden, durch sie zu verbesserten Eigenschaften gelangenden Kunststoffen zu verbleiben.

Im Prinzip beruht die weichmachende Wirkung chemischer Verbindungen darauf, daß sich diese Stoffe zwischen die Makromoleküle lagern, die Polymere quellen und beispielsweise in einen Gelzustand zu überführen vermögen. Weichmachend wirkende chemische Verbindungen verlagern den Erweichungspunkt von Polymeren nach tieferen Temperaturen hin, wobei der elastische Zustand schon bei tieferen Temperaturen, als ohne Weichmacher, erreichbar ist.

Die Weichmachung bietet wesentliche technische und wirtschaftliche Vorteile. Bereits kleine Weichmachermengen unterstützen den Gelierprozeß, setzen die Schmelzviskosität herab, fördern den Materialdurchsatz und erleichtern die Bearbeitbarkeit der Fertigerzeugnisse. Plastische Massen nehmen mit steigendem Weichmachergehalt größere Füllstoffmengen auf, was zur Verbilligung beitragen kann. Dabei können zahlreiche Polymere, denen sonst physikalische Eigenschaften, wie Elastizität, Weichheit oder Dehnbarkeit fehlen, durch Weichmacherzusätze gezielt dahinge-

-3-

hend beeinflusst werden, daß sie diese Eigenschaften aufweisen. Dies beruht insbesondere auch darauf, daß durch die Weichmachermoleküle das Entstehen eines starren Kristallgerüsts der Polymeren verhindert werden kann.

Sachgemäße Auswahl, Kombination und Dosierung von Weichmachern ermöglichen es, das Erscheinungsbild der Kunststoffe so zu gestalten, daß es unter besonderer Berücksichtigung der Gebrauchstemperatur den vorgegebenen Rahmenbedingungen entspricht.

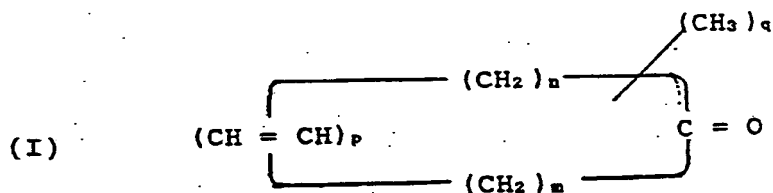
Es ist bekannt, Abietinsäureester, Adipinsäureester, Azelainsäureester, Benzoessäureester, Buttersäureester, Essigsäureester, Ester höherer Fettsäuren, epoxidierte Fettsäureester, Glykolsäureester, höhermolekulare Ester (Polymerweichmacher), Phosphorsäureester, Phtalsäureester, Propionsäureester, Sebacinsäureester, Sulfonsäureester, Thiodibuttersäureester, Trimellitinsäureester, Citronensäureester, Acetale, Ketone (Campher), Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Polyole und Polyoläther, Polyvinyläther, Polykondensationsprodukte und Sulfonsäureamide als Weichmacher einzusetzen.

Bei vielen dieser Weichmacher ist es von Nachteil, daß sie physiologisch bedenklich sind und nicht universell in Polymeren einsetzbar sind, wie z. B. im Lebensmittelbereich, als Verpackungen oder im pharmazeutischen Bereich.

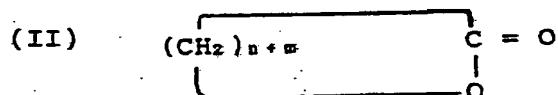
Demzufolge ist es Aufgabe der Erfindung, Weichmacher bereitzustellen, die nicht toxisch sind und mit vielen Kunststoffen kompatibel sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung von ketogruppenhaltigen zyklischen Verbindungen der allgemeinen Formeln:

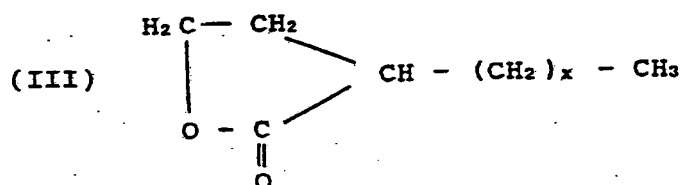
-4-



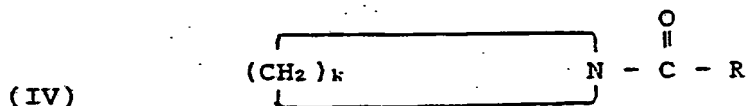
wobei m, n gleich oder ungleich und eine ganze Zahl zwischen 2 und 13 sein können und  $n + m = 10 - 15$ , und p 0 oder 1 und q unabhängig von p 0 oder 1 ist;



wobei m, n gleich oder ungleich und eine ganze Zahl zwischen 2 und 13 und  $n + m = 10 - 15$  sein können;



wobei x eine ganze Zahl zwischen 4 und 6 sein kann;



wobei k eine ganze Zahl zwischen 5 und 7 und R eine C16 bis C18-Alkylgruppe sein kann als Weichmacher für Polymere, gelöst.

Die Erfindung bezieht sich ferner auch auf eine Polymerzusammensetzung mit einem Gehalt an mindestens einem Weichmacher gemäß Anspruch 1 im Bereich zwischen 0.5 - 30 Gew.% der Polymerzusammensetzung und bevorzugt zwischen 2 - 10 Gew.%.

Vorteilhafterweise kann die Polymerzusammensetzung einen Gehalt an mindestens einem Polymer ausgewählt aus der

-5-

Gruppe bestehend aus: Polyamiden, Ethylenvinylacetatcopolymeren, Polyurethane, Epoxide, Nitrocellulose, Polyvinylacetale, Polyvinylacetat, Polyethylen, Polyisobutylen, Polyester, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, Silicone, Polyalkohole, Polycaprolacton, Polycaprolactam, Celluloseester, Celluloseether aufweisen.

Überraschenderweise eignen sich diese nichttoxischen Substanzen hervorragend als Weichmacher (toxikologische Daten sind für einige dieser Substanzen aufgeführt in "Food and Cosmetics Toxicology, Vol. 13), wobei die Substanzen der Formeln 1 bis 3 bisher unter anderem als Basisrohstoffe in der Riechstoffindustrie verwendet werden, beispielsweise Cycloundecanon, Cyclododecanon, Cyclotridecanon, Cyclopentadecanon, 3-Methylcyclopentadecanon, Cyclopentadecanolid, Gamma-Undecalacton, Gamma-Nonalacton, Ambrettolid (Omega-6-Hexa-decenlacton).

Substanzen der Formel IV sind erhältlich durch Acylierung der entsprechenden Imine, wie Piperidin, Hexamethylenimin mit Fettsäurechloriden, beispielsweise Laurylchlorid.

Die neuen Weichmacher sind physiologisch unbedenklich und senken in Polymeren die Glasübergangstemperatur und die Kristallinität der Polymere und vermindern so den Diffusionswiderstand eines Polymers für niedermolekulare Substanzen, wie es beispielsweise bei der schnellen oder beschleunigten Diffusion niedermolekularer Substanzen durch einen Polymerfilm in ein darauffolgendes Compartment erwünscht ist. Ein typischer Anwendungsfall ist beispielsweise die Freigabe von Arzneistoffen aus dünnen Polymerträgern zur sublingualen Applikation, die Freigabe von Arzneistoffen aus polymeren Stäbchen bei intrauterin Applikation, die Freigabe aus Implantaten und aus transdermalen Systemen.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher eignen sich insbesondere

für Klebstoffe und Polymere, die in Form dünner Filme (40 bis 500  $\mu\text{m}$ ) zur Anwendung kommen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, die die Herstellung von Polymeren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Weichmacher darstellen.

#### Beispiel 1

100 g Nitrozellulose werden in 400 ml Methylethylketon gelöst und 6 g Cycloundecanon zugesetzt. Nach Durchmischung wurde die Flüssigkeit als Schicht auf eine Glasplatte gegossen und vom Lösemittel durch Abdampfen befreit. Der derart hergestellte Nitrozellulosefilm zeigte gegenüber einem ohne Cycloundecanon-Zusatz hergestellten Film eine höhere Weichheit und Biegefähigkeit.

#### Beispiel 2

100 g Polyethylen werden in 400 ml Methylethylketon gelöst und 7 g Methylcyclopentadecanon zugesetzt. Nach Durchmischung wurde die Flüssigkeit ebenfalls als Schicht auf eine Glasplatte gegossen und vom Lösemittel durch Abdampfen befreit. Der derart hergestellte Nitrozellulosefilm zeigte gegenüber einem ohne Methylcyclopentadecanon-Zusatz hergestellten Film eine höhere Weichheit und Biegefähigkeit.

#### Beispiel 3

150 g Polyacrylat werden in 400 ml Essigsäureethylester gelöst und 8 g Omega-6-Hexadecenlacton zugesetzt. Nach Durchmischung wurde die Flüssigkeit ebenfalls als Schicht auf eine Glasplatte gegossen und vom Lösemittel durch Abdampfen befreit. Der derart hergestellte Nitrozellulosefilm zeigte gegenüber einem ohne Omega-6-Hexadecenlacton-Zusatz hergestellten Film eine höhere Weichheit und Biegefähigkeit.



Beispiel 4

100 g Polycarbonat werden in 200 ml Toluol gelöst und 6 g Cyclotridecanon zugesetzt. Nach Durchmischung wurde die Flüssigkeit ebenfalls als Schicht auf eine Glasplatte gegossen und vom Lösemittel durch Abdampfen befreit. Der derart hergestellte Nitrozellulosefilm zeigte gegenüber einem ohne Cyclotridecanon-Zusatz hergestellten Film eine höhere Weichheit und Biegefähigkeit.

## 3

3



3



3



3



3

3

3. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Polyamiden, Ethylenvinylacetatcopolymeren, Polyurethane, Epoxide, Nitrocellulose, Polyvinylacetale, Polyvinylacetat, Polyethylen, Polyisobutylene, Polyester, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polycarbonate, Silicone, Polyalkohole, Polycaprolacton, Polycaprolactam, Celluloseester, Celluloseether.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00013

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.4 C 08K 5/07 , C 08 K 5/15, C 08 K 5/34		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.4	C 08 K , C 08 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> *		
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	DE,A, 2832055 (GENERAL ELECTRIC ) 31 January 1980 see claims , page 12, schema 3	1-3
X	US,A, 2214397 (P. AUSTIN) 10 September 1940 see claim 1	1-3
A	US,A, 3328329 (H. CANTOR et al.) 27 June 1967 see claim 1	1-3
X	US,A, 3219612 (E.SKAU et al .) 23 November 1965 see claims, table 1	1,2
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
21 June 1989 (21.06.89)		18 July 1989 (18.07.89)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

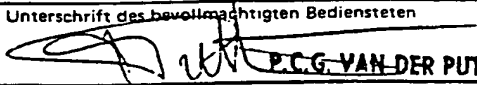
DE 8900013  
SA 26149

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 05/07/89  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2832055	31-01-80		
US-A- 2214397			
US-A- 3328329			
US-A- 3219612		US-A- 3248396	
		US-A- 3270033	
		US-A- 3294808	
		US-A- 3332954	
		US-A- 3336319	
		US-A- 3404146	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00013

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4 C 08 K 5/07, C 08 K 5/15, C 08 K 5/34		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 08 K, C 08 L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	DE, A, 2832055 (GENERAL ELECTRIC) 31. Januar 1980, siehe Ansprüche; Seite 12, Verbindung 3 --	1-3
X	US, A, 2214397 (P. AUSTIN) 10. September 1940, siehe Anspruch 1 --	1-3
A	US, A, 3328329 (H. CANTOR et al.) 27. Juni 1967, siehe Anspruch 1 --	1-3
X	US, A, 3219612 (E. SKAU et al.) 23. November 1965, siehe Ansprüche; Tabelle 1 ----	1,2
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Juni 1989		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 18. 07. 89
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  P.C.G. VAN DER PUTTEN

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8900013  
SA 26149

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 05/07/89

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 2832055	31-01-80	Keine	
US-A- 2214397		Keine	
US-A- 3328329		Keine	
US-A- 3219612		US-A- 3248396 US-A- 3270033 US-A- 3294808 US-A- 3332954 US-A- 3336319 US-A- 3404146	

EPO FORM 14073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

This Page Blank (uspto)